

Abstract attached



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 504 923 A1**

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑪ Anmeldenummer: **92104889.8**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>: **C09B 67/00, C09B 19/02**

⑫ Anmeldetag: **20.03.92**

③① Priorität: **22.03.91 DE 4109488**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**23.09.92 Patentblatt 92/39**

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE FR GB IT LI**

⑦① Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**  
**Postfach 80 03 20**  
**W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)**

⑦② Erfinder: **Dietz, Erwin, Dr.**  
**St. Matthäus-Strasse 7**  
**W-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)**  
Erfinder: **Urban, Manfred**  
**Steigerwaldstrasse 2a**  
**W-6200 Wiesbaden(DE)**

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Pigmentzubereitungen auf Basis von C.I. Pigment Violet 23.**

⑤⑦ Bei der herkömmlichen Trockenmahlung von C.I. Pigment Violet 23 wird die Umwelt durch die zwangsläufig anfallenden Stäube, die Lärmentwicklung und heftige Vibrationen beim Mahlvorgang stark belastet. Erfindungsgemäß wurde nun gefunden, daß man diese Mängel vermeiden kann, wenn die Feinverteilung des Basispigments durch wäßrig-alkoholische Perlmahlung in Gegenwart von ausgewählten Pigmentdispergatoren, abgeleitet von Dioxazinverbindungen enthaltend basische Gruppen, samt nachfolgendem Lösemittelfinish vorgenommen wird.

Aufgrund einer solchen Kombination der beiden zuvor genannten Behandlungsgänge ist sogar eine Kapazitätserhöhung ohne sonst aufwendige Investitionen für maschinentechnische Maßnahmen möglich. Die auf diese Weise erzeugten Pigmentzubereitungen erbringen gleichzeitig eine Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften des Farbmittels im Lack und speziell im Nitrocellulose-tiefdruck, insbesondere eine Verbesserung des Glanzes und Verringerung der Abrasivität, gegenüber den auf diesem Gebiet bekannten Handelsmarken.

**EP 0 504 923 A1**

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein besonders umweltfreundliches und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Pigmentzubereitungen, bestehend aus einer Kombination von C.I. Pigment Violet 23 (No. 51 319) und Pigmentdispergatoren auf Basis von Dioxazinverbindungen mit basischen Gruppen. Die so zugänglichen Verfahrenserzeugnisse dienen als Farbmittel zum Pigmentieren von hochmolekularen Materialien, insbesondere Lacken, Kunststoffen und Druckfarben; sie zeichnen sich durch ihre hervorragenden coloristischen und rheologischen Eigenschaften wie Dispergierbarkeit, Flockungsstabilität, Rheologie, Glanzverhalten und Farbstärke aus.

Für die Fabrikation von Pigmentzubereitungen unter der Mitverwendung von produktspezifischen Pigmentdispergatoren ist laut Stand der Technik bereits eine Reihe von Möglichkeiten bekannt geworden:

Entsprechend der offengelegten EP-PA 0 321 919 sind derartige Pigmentzubereitungen beispielsweise nach folgenden Verfahrensvarianten erhältlich:

Durch Zugabe der Pigmentdispergatoren bei

1. der Feinverteilung (Trockenmahlung) der hochkristallinen Rohpigmente,
2. dem Finish der durch Trockenmahlung hergestellten feinteiligen Präpigmente im wäßrigen oder einem lösemittelhaltigen System,
3. der Dispergierung der feinteiligen Pigmente im Anwendungsmedium oder in einem zusätzlichen Verarbeitungsschritt.

Während nun beim gerade besprochenen Schutzrecht den Maßnahmen zur Behandlung gemäß den Verfahrensvarianten 1 und 2 der Vorzug eingeräumt wird, empfiehlt die Vorschrift in der DE-OS 31 06 906 für dasselbe Vorhaben wiederum die Zugabe von Pigmentdispergatoren chemisch verwandten Typs bei der Dispergierung der feinteiligen Pigmente im Anwendungsmedium. Im Rahmen der zuletzt erwähnten Arbeitsweise wird allerdings in vielen Fällen das Optimum der gesuchten Eigenschaften nicht erreicht.

Der Einsatz von Pigmentdispergatoren im Verlauf der Feinverteilung der hochkristallinen Rohpigmente wird auch in der DE-OS 25 00 509 erläutert. Als solche Feinverteilungsverfahren sind hier die Salzvermahlung in Kugelmøhlen oder Schwingmøhlen und die Umfällung aus konzentrierter Schwefelsäure angegeben. Dabei fallen jedoch große Mengen von Salzen bzw. von verdünnter Schwefelsäure im Abwasser an, was die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens stark einschränkt. Die DE-AS 29 05 114 beschreibt schließlich die Erzeugung von Pigmentzubereitungen durch Eintragen der Pigmentdispergatoren bei der Trockenmahlung in Kugelmøhlen mit oder ohne Salzzusatz. Pigmentzubereitungen auf Basis von Dioxazinpigmenten werden hierbei nicht genannt.

Zur Feinverteilung von bei der Synthese hochkristallin anfallenden Dioxazin-Rohpigmenten haben für die Anwendung in der Praxis folgende mechanische Zerkleinerungsverfahren Verbreitung gefunden:

So geht beispielsweise aus der DE-PS 11 37 156 hervor, daß man derartige Rohpigmente durch Salzvermahlung mit 4 bis 10 Teilen Salz je Teil Rohpigment in einer Kugelmøhle feinmahlen kann. Diese Technik ist aber relativ teuer und bringt darüber hinaus durch die im Zuge der Aufarbeitung als Rückstand zu beseitigenden großen Salz mengen eine hohe Abwasserbelastung mit sich. Davon abweichend schlägt die DE-PS 27 42 575 vor, die Trockenmahlung von hochkristallinen Dioxazin-Rohpigmenten in einer Schwingmøhle durchzuführen und einen Lösemittelfinish der dabei erhaltenen feinteiligen Präpigmente anzuschließen. Wegen der beim Mahlen zwangsläufig anfallenden Stäube und der verursachten starken Lärmbelastung wird in diesem Fall die Umwelt stark geschädigt. Außerdem müssen die heftigen Vibrationen von Schwingmøhlen durch sehr aufwendige bauliche Maßnahmen gedämpft werden.

Noch anders als nach den beiden vorhergehenden Fällen wird in der DE-AS 20 43 820 zum Zwecke der Feinverteilung auf die alkalische Naßmahlung von kristallinen Rohpigmenten der Dioxazinreihe in Gegenwart einer wässrigen Base verwiesen. Als Mahlkörper für die Røhrwerkskugelmøhle sind Stahlkugeln von 1-3 mm Durchmesser vorgesehen. Weitere spezifische Angaben zur Mahlung werden in dem Schutzrecht nicht gemacht, auch keine über auf diesem Weg ggf. erhältliche Pigmentzubereitungen. Unseres Wissens genügen die nach diesem Verfahren hergestellten Pigmente jedoch nicht den heutigen Anforderungen an Kornfeinheit und den coloristischen Eigenschaften.

Wie aufgrund der durch die damit beschäftigten Fachkreise gesammelten Erfahrungen geschlossen werden kann, erscheint ganz allgemein der Zugabezeitpunkt der Pigmentdispergatoren von besonderer Wichtigkeit für das beabsichtigte Eigenschaftsprofil der auf die betreffende Weise hergestellten Pigmentzubereitungen. Soviel dürfte als technische Lehre zumindest feststehen, daß sich durch bloßes Mischen der Pigmentdispergatoren mit den Pigmenten bzw. allein durch die Trockenmahlung der hochkristallinen Rohpigmente in Gegenwart von Pigmentdispergatoren in den meisten Fällen noch nicht die optimalen Qualitätsmerkmale der so behandelten Pigmente realisieren lassen.

Ähnliche Vorbehalte bestehen hinsichtlich der Anwendung der bekannten Feinverteilungsverfahren, wo der Anfall großer Mengen verdünnter Säuren und Salze, die starke Staubentwicklung und die störenden Vibrationen im Falle der Trockenmahlung sowie eine schlechte Kombinierbarkeit der diesbezüglich disku-

tierten Arbeitsweisen als nachteilig empfunden wird.

Die Aufgabe für die vorliegende Erfindung kann demzufolge darin erblickt werden, die vom Stand der Technik her erkannten Unzulänglichkeiten der bisherigen Methoden zur Erzeugung von Pigmentzubereitungen auf dem Gebiet der Dioxazinverbindungen zu überwinden.

- 5 Es wurde nun gefunden, daß sich Pigmentzubereitungen auf Basis von C.I. Pigment Violet 23 mit hervorragenden coloristischen und rheologischen Eigenschaften auf einfache Weise erzeugen lassen, wenn man die beim Trocknen des von der Pigmentsynthese herstammenden feuchten Preßkuchens in grobkristal-
- linem Zustand entstandenen Rohpigmente der oben näher bezeichneten Dioxazinverbindung in Gegenwart von ausgewählten Pigmentdispergatoren zunächst in einem flüssigen Medium auf einer Rührwerkskugel-
- 10 mühle bis zum Erreichen eines bestimmten minimalen Feinverteilungsgrades der resultierenden Pigment-
- teilchen naßvermahlt und die so erhaltene Mahlgutsuspension dann direkt, im Falle einer Zwischenisolierung nach deren Wiederaufnahme in einer Flüssigkeit, unter der Beteiligung von organischen Lösemitteln einer üblichen Finish-Behandlung bei erhöhter Temperatur aussetzt, wobei die Zugabe der Pigmentdispergatoren zu einem beliebigen Zeitpunkt im Verlauf der beiden zuvor definierten Behandlungsgänge erfolgen kann.
- 15 Bei den nach dem beanspruchten Verfahren eingeschlagenen Maßnahmen zwecks Formulierung des Basispigments der Formel I werden Feinverteilung und Finish auf einfache und elegante Weise kombiniert.

- Für die erfindungsgemäße Herstellung dieser Pigmentzubereitungen ist eine hohe Mahlwirkung erforderlich, die durch den Einsatz einer speziellen Ausführungsform der Rührwerkskugelmühle erreicht wird, in Verbindung mit der Einhaltung spezifizierter Mahl- und Finishbedingungen. Für eine Mahlung der gesuchten
- 20 Effizienz sind geeignet Rührwerkskugelmühlen, ausgelegt zum diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Arbeitsablauf, mit zylinderförmigem oder hohlzylinderförmigem Mahlraum in horizontaler oder vertikaler Bauweise, die mit einer spezifischen Leistungsdichte von über 2,5 kW pro Liter Mahlraum betrieben werden können und deren Rührwerksumfangsgeschwindigkeit über 12 m pro Sekunde beträgt. Die pro Zeiteinheit vom Rührwerk abgegebene Energie wird als Zerkleinerungsarbeit und als Reibungsenergie in Form von
- 25 Wärme an das Mahlgut übertragen. Zur problemlosen Abführung dieser großen Wärmemenge muß durch konstruktive Vorkehrungen das Verhältnis von Mahlraum zur Mahlraumoberfläche (Kühlfläche) möglichst klein gehalten werden.

- Als Mahlkörper dienen Kugeln aus Zirkoniumoxid, Zirkoniummischoxid, Aluminiumoxid oder Quarz vom Durchmesser  $\leq 1$  mm; zweckmäßig werden solche mit einem Durchmesser von 0,2 bis 1 mm, vorzugsweise
- 30 0,3 bis 0,5 mm verwendet.

- Beim Einsatz von kontinuierlichen Rührwerkskugelmühlen zum Feinverteilen erfolgt die Abtrennung der Mahlkörper vom Mahlgut vorzugsweise durch Zentrifugalabscheidung, so daß die Trennvorrichtungen von den Mahlkörpern praktisch nicht berührt werden, wodurch man Verstopfungen derselben weitgehend verhindern kann. Die Rührwerkskugelmühlen werden hierbei mit hohem Mahlkörperfüllgrad betrieben. Bei
- 35 den kontinuierlichen Rührwerkskugelmühlen wird der Mahlraum praktisch vollständig mit Mahlkörpern ausgefüllt.

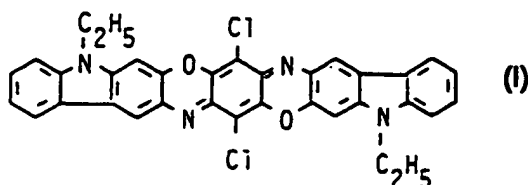
- Für die Mahlung werden verfahrensgemäß die bei der Synthese anfallenden hochkristallinen Rohpigmente mit einem Röntgenindex von  $> 90$  eingesetzt, die nach dem Mahlvorgang als feinteilige Präpigmente oder derartiger Präpigmentzusammensetzungen mit einer Kristallinität entsprechend einem Röntgenindex
- 40 von  $\leq 9$  vorliegen. Die Pigmentkonzentration im Mahlgut sollte bei  $\leq 40$  Gew.-% liegen, im allgemeinen 10 bis 35 Gew.-% betragen, vorzugsweise zwischen 10 und 20 Gew.-% sein. Die Mahlung wird in wässrigem, wässrig/organischem oder organischem Medium vom Lösemittel-Typ, vorzugsweise im alkalischen oder neutralen pH-Bereich durchgeführt. Das Mahlgut kann außer der flüssigen Phase und dem Rohpigment noch Pigmentdispergatoren, Tenside und andere Zuschlagstoffe aufweisen. Die Verweilzeit des Mahlguts in
- 45 der Rührwerkskugelmühle liegt je nach geforderter Feinheit im allgemeinen zwischen 10 und 60 Minuten; sie beläuft sich zweckmäßig auf eine Dauervon 10 bis 45 Minuten, vorzugsweise 10 bis 30 Minuten. Die Mahlung wird bei Temperaturen im Bereich von  $0^\circ$  bis  $100^\circ\text{C}$ , zweckmäßig bei einer Temperatur zwischen  $10^\circ$  und  $60^\circ\text{C}$ , vorzugsweise bei  $20^\circ$  bis  $50^\circ\text{C}$  durchgeführt.

- Als flüssiges Mahlmedium werden Wasser; mit Wasser mischbare  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkanole wie z. B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, tert.-Butanol oder Isobutanol; cyclische Alkanole wie z. B. Cyclohexanol;  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Dialkylketone wie z. B. Aceton, Diethylketon, Methylisobutylketon oder Methyläthylketon; Ether und Glykolether wie z. B. Methylglykol, Ethylglykol, Butylglykol, Ethyldiglykol oder Methoxybutanol; aliphatische Säureamide wie z. B. Formamid oder Dimethylformamid; cyclische Carbonsäureamide wie z.B. N-Methylpyrrolidon, Valero- und Caprolactam, heterocyclische Basen wie z. B. Pyridin, Morpholin oder
- 55 Picolin; sowie Dimethylsulfoxid oder Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser verwendet; insbesondere ist eine Lösung von Isobutanol in Wasser, z. B. 5 %iges Isobutanol bevorzugt.

Die Pigmentdispergatorzugabe kann auf einmal oder in mehreren Portionen erfolgen; sie kann vor, während oder nach der Mahlung vorgenommen werden. Der geeignetste Zeitpunkt muß zuvor durch

orientierende Versuche ermittelt werden. Vorzugsweise wird die Zugabe der Pigmentdispergatoren während des letzten Drittels der Mahlung durchgeführt; sie kann in trockenem Zustand oder in Form eines feuchten Preßkuchens stattfinden.

Als Pigmentdispergatoren werden solche auf Basis der den Zubereitungen zugrundeliegenden Dioxazin-  
5 verbindung mit der Formel I eingesetzt,

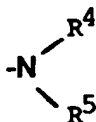


15 welche die allgemeine Formel II besitzen,



in der

- 20 Q für einen m-wertigen Rest der Basisstruktur entsprechend Formel I steht,  
Y eine brückenbildende Gruppierung aus der Reihe  $-CH_2-$ ,  $-CHR^1-$ ,  $-CR^1R^2-$ , ggf. substituiertes Phenylen (besonders 1,4-Phenylen),  $-CO-$ ,  $-SO_2-$  oder  $-NR^3-$ , oder mehrfach aufeinanderfolgendes Alkylen oder eine sich ggf. wiederholende Kombination von mindestens zwei solcher Brückenglieder unterschiedlichen Typs bezeichnet, wie z. B.  $-SO_2-NR^3-(CH_2)_p-$ ,  $-CO-NR^3-(CH_2)_p-$ ,  $-CH_2-NR^3-SO_2-(CH_2)_n-$ ,  $-CH_2-NR^3-CO-(CH_2)_n-$  oder  $-CH_2-NR^3-CO-CH_2-NH-(CH_2)_n$ , in denen  $R^1$  und  $R^2$  gleiches oder unterschiedliches  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und  $R^3$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl sind, sowie n und p unabhängig voneinander jeweils Zahlenwerte von 1 bis 6 darstellen,  
25 X den Rest eines über ein C-Atom an das Brückenglied Y gebundenen, aliphatischen oder aromatischen, fünf-, oder sechsgliedrigen heterocyclischen Systems darstellt mit jeweils 1 bis 3 ringangehörigen, gleichen oder unterschiedlichen Heteroatomen aus der Reihe Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel, das ggf. noch einen benzokondensierten Ring aufweist und durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_4$ -Alkenyl,  $C_1$ - $C_3$ -Hydroxyalkyl oder Phenyl substituiert sein kann, wie im Falle von heterocyclischen Fünfringen z. B. vom Typ Furan, Thiophen, Pyrrol, Pyrazol, Thiazol, Oxazol, Triazol und insbesondere Imidazol, bzw. im Falle von außerdem kondensierten Heterocyclen z. B. vom Typ Thionaphthen, Benzoxazol, Benzothiazol, Benzimidazol, Benzotriazol und insbesondere Indol,  
30 oder einen über den Imdstickstoff an das Brückenglied Y gebundenen Phthalimido-Rest darstellt, der am benzoiden Ring bis maximal vierfach durch Chlor, Brom, Nitro, Carboxy, N-( $C_1$ - $C_5$ -Alkyl)-carbamoyl, N-Phenyl-carbamoyl oder Benzoylamino substituiert sein kann,  
35 oder einen Rest mit der Struktur



45

darstellt, in dem  $R^4$  und  $R^5$  einzeln für sich genommen sowie unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, ggf. substituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl oder  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_5$ - $C_6$ -Cycloalkyl, ggf. substituiertes Phenyl, Benzyl oder Naphthyl sind,

50 oder in dem  $R^4$  und  $R^5$  gemeinsam sowie zusammen mit dem angrenzenden N-Atom ein aliphatisches oder aromatisches, fünf- oder sechsgliedriges heterocyclisches System mit jeweils 1 bis 3 ringangehörigen, gleichen oder unterschiedlichen Heteroatomen aus der Reihe Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel bilden, wie z. B. vom Typ Pyrrolin, Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin und insbesondere Imidazol, und

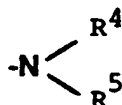
55 m einen Zahlenwert zwischen 0,1 und 4 angibt, wobei im Falle mehrfachen Vorhandenseins ( $m > 1$ ) der Bestandteile X und Y in den Dispergatoren der Formel II die Bedeutung der eben erwähnten Symbole nicht identisch sein muß. Vorzugsweise wird bei mehreren Resten der erläuterten Gattung bezüglich des Aufbauprinzips derselben aber Übereinstimmung bestehen.

Besonderes Interesse als Pigmentdispergator vom eingangs erläuterten Aufbauprinzip  $Q[-Y-X]_m$  (II) für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens haben Dioxazinverbindungen erlangt, in denen

Q die weiter oben ausgewiesene Bedeutung zukommt,

Y eine der brückenbildenden Gruppierungen mit der Struktur  $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{2-3}-$  oder  $-\text{SO}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{2-3}-$ ,

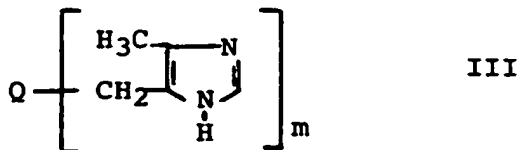
X über den Imidstickstoff an das Brückenglied Y gebundenes Imidazolyl oder einen Rest mit der Struktur



bezeichnet, wobei  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  gleiches oder unterschiedliches  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl darstellen, vorzugsweise sind  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  übereinstimmend, und

m für einen Zahlenwert von 0,5 bis 4 steht.

Als außerordentlich wertvoll für die Herstellung von Pigmentzubereitungen nach der Erfindung werden aus der Klasse von Pigmentdispergatoren vom Typ  $Q[-Y-X]_m$  (II) solche Dioxazinverbindungen eingestuft, die sich durch die Formel III



charakterisieren lassen, worin

Q die weiter oben ausgewiesene Bedeutung zukommt, und

m für einen Zahlenwert von 0,5 bis 4 steht.

Die zuvor erläuterten Varianten von Pigmentdispergatoren werden nach der Erfindung in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, zweckmäßig 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise etwa 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Rohpigment mit der Basisstruktur entsprechend Formel I zugesetzt. Dies kann verfahrensgemäß schon beim Mahlvorgang oder erst im Zuge der anschließenden Finishoperation geschehen. Dafür lassen sich auch Gemische von unterschiedlich aufgebauten Pigmentdispergatoren der Formel II anwenden.

Die nach der Mahlung vorliegenden feinteiligen Präpigmente oder Präpigmentzusammensetzungen werden ggf. nach Zugabe der oben erwähnten Pigmentdispergatoren in wässriger Suspension oder besonders nach Beimischung von organischen Lösemitteln einer thermischen Behandlung (Lösemittelfinish) unterzogen.

Als Lösemittel für einen solchen Finish kommen beispielsweise in Frage:  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Alkanole wie z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, n- oder i-Butanol;  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Dialkyl- oder cyclische Ketone wie z. B. Dimethylketon, Diethylketon, Methylisobutylketon, Methylethylketon oder Cyclohexanon; Ether und Glykolether wie z. B. der Monomethyl- oder Monoethylether des Ethylen- und Propylenglykols, Butylglykol, Ethyldiglykol oder Methoxybutanol; aromatische Kohlenwasserstoffe wie z. B. Toluol, Xylol oder Ethylbenzol; aromatische Chlorkohlenwasserstoffe wie z. B. Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol oder Brombenzol; substituierte Aromaten wie z. B. Nitrobenzol oder Phenol; aliphatische Carbonsäureamide wie z. B. Formamid oder Dimethylformamid; cyclische Carbonsäureamide wie z. B. N-Methylpyrrolidon; Carbonsäure-  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alkylester wie z. B. Ameisensäurebutylester, Essigsäureethylester oder Propionsäurepropylester; Benzoesäure- $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alkylester wie z. B. Benzoesäureethylester; heterocyclische Basen wie z. B. Pyridin, Morpholin oder Picolin; sowie Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Bevorzugte organische Lösemittel sind in dieser Hinsicht Alkanole, wie z. B. Ethanol, Propanol, Butanol und Pentanole.

Die für die Durchführung des Lösemittelfinishs einzuschlagenden Bedingungen sind in hohem Maße von den angestrebten Eigenschaften der Pigmentzubereitung abhängig und werden jeweils daraufhin ausgerichtet. Normalerweise wird die Suspension der Präpigmentzusammensetzung in dem betreffenden Milieu bei einer Temperatur im Bereich zwischen  $50^\circ$  und  $200^\circ \text{C}$ , ggf. unter erhöhtem Druck, 1 Stunde bis

zu 24 Stunden lang behandelt. Im allgemeinen wird dafür die nach der Naßmahlung erhaltene Suspension ohne Zwischenisolierung des Mahlguts eingesetzt. Die zugefügte Lösemittelmenge kann hierbei innerhalb weiter Grenzen schwanken. Bevorzugt verwendet man die gleiche bis zur 5fachen Gewichtsmenge an dem Lösemittel, bezogen auf das Gewicht der Präpigmentzusammensetzung. Die thermische Behandlung im wässrig-organischen Medium erfolgt zweckmäßig für die Dauer von 1 bis 6 Stunden bei 50° bis 150° C. Nach beendigem Finish werden die dafür gebrauchten Lösemittel wieder zurückgewonnen und erneut eingesetzt. Die so erhaltenen Pigmentzubereitungen werden vorzugsweise aus schwach alkalischer Suspension isoliert.

Unter Ausnutzung der auf diese Weise zur Verfügung stehenden Abwandlungsmöglichkeiten lassen sich je nach Verwendungszweck die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren anfallenden Präpigmentzusammensetzungen in eine deckendere oder transparentere Form überführen, was über das Lösevermögen des in Betracht gezogenen Lösemittels, dessen Konzentration, die Auswahl der Temperatur und die Dauer der Finishbehandlung gesteuert werden kann.

Die Herstellung von Pigmentzubereitungen auf Basis von C.I. Pigment Violet 23 nach dem beanspruchten Verfahren hat sich als besonders wirtschaftlich sowie umweltfreundlich erwiesen, weil sich einmal aus Anlaß der Feinverteilung des Rohpigments durch Naßmahlung keine Verschmutzung der Luft aufgrund von Staubentwicklung einstellt, und zum andern wegen des Einsatzes von bloß geringen Mengen an Chemikalien und Lösemitteln, welche anschließend weiterverarbeitet oder die wieder vollständig regeneriert werden können, keine Entsorgungsprobleme gegeben sind.

Die nach der vorliegenden Erfindung erhältlichen Pigmentzubereitungen zeichnen sich aus durch ihre hervorragenden coloristischen und rheologischen Eigenschaften insbesondere der Flockungsstabilität, Dispergierbarkeit, Rheologie, Glanzverhalten und Farbstärke.

Die erfindungsgemäß hergestellten Pigmentzubereitungen lassen sich zum Pigmentieren (Einfärben) von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft einsetzen:

Hochmolekulare organische Materialien, die mit den genannten Pigmentzubereitungen coloriert werden können, sind beispielsweise Celluloseether und -ester, wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetat oder Cellulosebutyrat, natürliche Harze oder Kunstharze, wie Polymerisationsharze oder Kondensationsharze, z. B. Aminoplaste, insbesondere Harnstoff- und Melamin-Formaldehydharze, Alkydharze, Acrylharze, Phenoplaste, Polycarbonate, Polyolefine, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylnitril, Polyacrylsäureester, Polyamide, Polyurethane oder Polyester, Gummi, Casein, Silikon und Silikonharze, einzeln oder in Mischungen.

Dabei spielt es keine Rolle, ob die erwähnten hochmolekularen organischen Verbindungen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen, Lacken, Anstrichstoffen oder Druckfarben vorliegen. Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemäß erhaltenen Pigmentzubereitungen als Toner oder in Form von Präparationen oder Dispersionen zu benutzen. Bezogen auf das zu pigmentierende hochmolekulare organische Material setzt man die vorliegenden Präparationen von Verbindungen der genannten Formel I in einer Menge von vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% ein. Besonders bevorzugte Lacksysteme sind in dieser Hinsicht Einbrennlacke aus der Klasse der Alkyd-/Melaminharz oder Acrylharz-Lacke sowie Zweikomponentenlacke auf Basis von mit Polyisocyanat vernetzbaren Acrylharzen. Von der Vielzahl der pigmentierbaren Druckfarben sind Druckfarben auf Basis Nitrocellulose besonders zu erwähnen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Pigmentzubereitungen sind in vielen Anwendungsmedien leicht und bis zu hohen Feinheiten dispergierbar. Solche Dispersionen besitzen eine hohe Flockungsstabilität und zeigen hervorragende rheologische Eigenschaften selbst bei hoher Pigmentierung. Mit ihnen lassen sich Lackierungen und Drucke von hoher Farbstärke, hohem Glanz und hoher Transparenz mit ausgezeichneten Echtheitseigenschaften erzielen.

Zur Prüfung der Eigenschaften der nach der Erfindung erzeugten Pigmentzubereitungen auf dem Lacksektor wurden aus der Vielzahl der bekannten Systeme ein Alkyd-Melaminharz-Lack (AM6) auf Basis eines mittelöligen, nichttrocknenden Alkydharzes aus synthetischen Fettsäuren und Phthalsäureanhydrid und eines mit Butanol veretherten Melaminharzes und Anteilen eines nichttrocknenden Alkydharzes auf Basis von Ricinensäure (kurzölig) sowie ein Acrylharz-Einbrennlack auf Basis einer nicht-wässrigen Dispersion (TSA) ausgewählt. In den nachfolgenden Beispielen wird darauf unter der Bezeichnung AM6 bzw. TSA verwiesen.

Die Rheologie des Mahlguts nach der Dispergierung (Millbase-Rheologie) wird anhand der folgenden fünfstufigen Skala bewertet:

5 dünnflüssig	2 leicht gestockt
4 flüssig	1 gestockt
3 dickflüssig	

5

Nach dem Verdünnen des Mahlguts auf die Pigmentendkonzentration wurde die Viskosität mit dem Viskospatel nach Rossmann, Typ 301 der Firma Erichsen beurteilt.

Glanzmessungen erfolgten an Folienaufgüssen unter einem Winkel von 20° nach DIN 67530 (ASTMD 523) mit dem "multigloss"-Glanzmeßgerät der Firma Byk-Mallinckrodt.

10 In den nachstehenden Beispielen beziehen sich Teile jeweils auf Gewichtsteile und Prozente jeweils auf Gewichtsprozente der so beschriebenen Substanzen. Die zur Identifizierung benutzte Gattungsbezeichnung für die erfindungsgemäß als Farbmittel eingesetzte Dioxazinverbindung C.I. Pigment Violet 23 sowie die darauf gerichtete C.I.-Nummer 51319 sind dem COLOUR INDEX, 3. Auflage 1971, Band 4, entnommen.

Das laut den Beispielen als Ausgangsstoff eingesetzte grobkristalline Rohpigment ist nach der Vorschrift in 15 BIOS Final Report 960, Seite 75 hergestellt worden und hatte in diesem Zustand einen Röntgenindex von 92 aufgewiesen. Sofern nicht anders angegeben ist, handelte es sich hierbei um das Rohpigment in salzfreier Form. Der Feinverteilungsgrad der Präpigmentzusammensetzungen wurde über das Röntgenbeugungsspektrum nach der in der DE-PS 27 42 575 angegebenen Methode bestimmt.

20 Beispiel 1:

In eine Rührwerkskugelmühle vom Typ ®Drais PML (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim), die mit 336 g Zirkoniummischoxidperlen vom Durchmesser 0,3-0,4 mm als Mahlkörper gefüllt ist, werden nacheinander 85 g Isobutanol (5 %ig) und 15 g Rohpigment (Pigment Violet 23) eingetragen und darin mit einer 25 Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 25 Minuten lang bei 25°C gemahlen. Danach fügt man noch 5,1 g Pigmentdispergator der Formel III, worin m die Zahl 1,5 ist, als 29,7 %igen wasserfeuchten Preßkuchen hinzu und führt die Naßmahlung weitere 5 Minuten unter den gleichen Bedingungen fort. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten 30 Mahlgutsuspensionen abgesaugt. Der Röntgenindex der Präpigmentzusammensetzung beträgt 6,10.

Zur Finishoperation wird der Filterrückstand in 120 ml Wasser aufgenommen, mit 45 g Isobutanol (100 %ig) versetzt und zunächst 24 Stunden bei 25°C nachgerührt. Nun bringt man das Gemisch zum Sieden, hält es unter weiterem Rühren 5 Stunden bei Siedetemperatur und destilliert sodann das Isobutanol durch Erhitzen bis auf 100°C am Übergang azeotrop ab. Nach dem Abkühlen auf 60°C wird der Destillationsrückstand 35 mittels 10 %iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 9 eingestellt, worauf man 1 Stunde bei 60°C nachrühren läßt. Das gefinishte Erzeugnis wird schließlich abgesaugt, durch Behandlung mit Wasser neutral gewaschen und bei 80°C getrocknet.

Man erhält 14,7 g einer Pigmentzubereitung, die bei der Ausprüfung im AM6-Lack farbstarke Lackierungen liefert. Die Rheologie der Lackfarbe wird mit Note 5 eingestuft. Die Glanzmessung ergibt den Wert 85.

40

Vergleich a:

Ohne Zusatz des Pigmentdispergators wird gemäß der Arbeitsweise von Beispiel 1 ein Pigment erhalten, das im AM6-Lack dann deckende und farbschwache Lackierungen liefert. Die Rheologie der 45 Lackfarbe wird mit Note 4 eingestuft. Der Glanzwert beträgt 39.

Vergleich b:

Wird das ohne den Pigmentdispergator, aber sonst wie in Beispiel 1 hergestellte Pigment hinterher mit 50 10 % des obigen Pigmentdispergators trocken gemischt, so erhält man eine Pigmentzubereitung, die im AM6-Lack dann deckende und farbschwache Lackierungen liefert. Die Rheologie der Lackfarbe wird mit Note 5 eingestuft. Der Glanzwert beträgt 85.

Vergleich c:

55

Werden die Maßnahmen zur Feinverteilung des Rohpigments nach Beispiel 1 unter den in der DE-AS 20 43 820 beschriebenen Mahlbedingungen (alkalische Naßmahlung, Stahlkugeln vom Durchmesser 3 mm, Mahlzeit 1 Stunde) wiederholt, so wird nach der Aufarbeitung des Mahlguts ein sehr deckendes und

farbschwaches Pigment erhalten.

#### Beispiel 2:

- 5 Eine Rührwerkskugelmühle vom Typ Drais PML, die mit 336 g Zirkoniummischoxidperlen vom Durchmesser 0,3-0,4 mm gefüllt ist, wird nacheinander mit 75 ml Wasser, 15 g Rohpigment (Pigment Violet 23) und 10,1 g Pigmentdispersator der Formel III, worin m die Zahl 1,5 ist, als 29,7 %igem wasserfeuchtem Preßkuchen beschickt. Dieses Gemisch wird nun mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 30 Minuten lang bei 25 °C
- 10 gemahlen. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt. Der Röntgenindex der Präpigmentzusammensetzung beträgt 5,95.
- Der Filtrerrückstand wird sodann zum Finish der Einwirkung von Lösemitteln entsprechend Beispiel 1 unterzogen und das gefinishte Erzeugnis daraufhin in der dort angegebenen Weise isoliert.
- 15 Man erhält 17,2 g einer Pigmentzubereitung, die im AM6-Lack farbstarke Lackierungen liefert. Die Rheologie der Lackfarbe wird mit Note 5 eingestuft. Der Glanzwert beträgt 81.

#### Beispiel 3:

- 20 In einem Rührgefäß werden 90 l Wasser vorgelegt und 30 kg Rohpigment (Pigment Violet 23) eingetragen. Die gebildete Suspension wird nun bei einem Durchsatz von 220 kg/h auf einer Rührwerkskugelmühle vom Typ Drais DCP-3, welche mit 26,5 kg Zirkoniummischoxidperlen vom Durchmesser 0,3-0,4 mm als Mahlkörper ausgerüstet ist und die mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 17,1 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,3 kW pro Liter Mahlraum betrieben wird, während 2,5 Stunden im
- 25 Kreislauf bei 50-60 °C gemahlen. Hierbei wird die Viskosität der Mahlgutsuspension durch portionsweise Zugabe von 30 l Wasser konstant gehalten. Der Röntgenindex des Präpigments beträgt 1,20.
- Zum Finish werden 1000 g der angefallenen Mahlgutsuspension in einem Rührgefäß vorgelegt, nacheinander mit 10 g Ameisensäure (98 %ig) und 600 g Isobutanol (100 %ig) versetzt und zunächst 22 Stunden bei 25 °C nachgerührt. Dann wird das Gemisch zum Sieden erhitzt und unter Rühren weitere 5 Stunden bei
- 30 Siedetemperatur gehalten. Anschließend kühlt man auf 80 °C ab und es werden jetzt 67,3 g Pigmentdispersator der Formel III, worin m die Zahl 1,5 ist, als 29,7 %iger wasserfeuchter Preßkuchen eingetragen, worauf man das Isobutanol durch Temperaturerhöhung bis auf 100 °C am Übergang azeotrop abdestilliert. Der Rückstand wird auf 60 °C abgekühlt, mittels 10 %iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 9 eingestellt sowie 1 Stunde bei 60 °C nachgerührt. Zuletzt wird das gefinishte Produkt abgesaugt, neutral gewaschen
- 35 und bei 80 °C getrocknet.
- Man erhält 219,5 g einer Pigmentzubereitung, die im AM6-Lack farbstarke Lackierungen liefert. Die Rheologie der Lackfarbe wird mit Note 5 eingestuft. Der Glanzwert beträgt 82.

#### Beispiel 4:

- 40 250 g der Mahlgutsuspension, hergestellt gemäß den Angaben in Beispiel 2, werden zum Finish in einem Rührautoklaven vorgelegt und nacheinander mit 2,5 g Ameisensäure (98 %ig) und 150 g Isobutanol (100 %ig) beschickt. Das Gemisch wird auf 125 °C geheizt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend läßt man auf 80 °C abgekühlen, trägt 16,8 g Pigmentdispersator der Formel III, worin m die
- 45 Zahl 1,5 ist, als 29,7 %igen wasserfeuchten Preßkuchen ein und entfernt das Isobutanol durch azeotropes Abdestillieren bei Temperaturen bis zu 100 °C am Übergang. Danach wird der Rückstand auf 60 °C abgekühlt, mittels 10 %iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 9 eingestellt sowie 1 Stunde bei 60 °C nachgerührt. Das gefinishte Produkt wird abgesaugt, neutral gewaschen und bei 80 °C getrocknet.
- Man erhält 54,6 g einer Pigmentzubereitung, die im TSA-Lack farbstarke Lackierungen liefert. Die Rheologie
- 50 der Lackfarbe wird mit Note 5 eingestuft. Der Glanzwert beträgt 81.

#### Beispiel 5:

- 55 In eine Rührwerkskugelmühle vom Typ Drais PML, die mit 336 g Zirkoniummischoxidperlen vom Durchmesser 0,3-0,4 mm gefüllt ist, werden nacheinander 90 g Isobutanol (5 %ig) und 10 g Rohpigment (Pigment Violet 23) eingetragen. Diese Vorlage wird nun mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 10 Minuten lang bei 25 °C gemahlen. Danach fügt man noch 3,4 g Pigmentdispersator der Formel III, worin m die Zahl 1,5 ist,



als 29,7 %igen wasserfeuchten Preßkuchen hinzu und führt die Naßmahlung weitere 5 Minuten unter den gleichen Bedingungen fort. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt. Der Röntgenindex der Präpigmentzusammensetzung beträgt 6,90.

- 5 Der Filterrückstand wird zum Finish in 90 ml Wasser aufgenommen, mit 30 g Isobutanol (100 %ig) versetzt und zunächst 24 Stunden bei 25 °C nachgerührt. Anschließend bringt man das Gemisch zum Sieden und hält es unter weiterem Rühren 5 Stunden bei Siedetemperatur, worauf man durch Erhitzen bis auf 100 °C am Übergang das Isobutanol azeotrop abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf 60 °C wird der Destillationsrückstand mittels 10 %iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 9 eingestellt sowie 1 Stunde bei 60 °C
- 10 nachgerührt. Das resultierende Produkt wird abgesaugt, neutral gewaschen und bei 80 °C getrocknet. Man erhält 10,4 g einer Pigmentzubereitung, die im AM6-Lack farbstarke Lackierungen liefert. Die Rheologie der Lackfarbe wird mit Note 5 eingestuft. Der Glanzwert beträgt 83.

#### Beispiel 6:

- 15 In eine Rührwerkskugelmühle vom Typ Drais PML, die mit 336 g Zirkoniummischoxidperlen vom Durchmesser 0,3-0,4 mm gefüllt ist, werden nacheinander 85 g Isobutanol (5 %ig) und 15 g Rohpigment (Pigment Violet 23) eingetragen. Diese Vorlage wird nun mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 12,1 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 2,6 kW pro Liter Mahlraum 25 Minuten lang bei
- 20 25 °C gemahlen. Danach setzt man noch 5,1 g Pigmentdispersator der Formel III, worin m die Zahl 1,5 ist, als 29,7 %igen wasserfeuchten Preßkuchen hinzu und führt die Naßmahlung weitere 5 Minuten unter den gleichen Bedingungen fort. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt. Der Röntgenindex der Präpigmentzusammensetzung beträgt 6,50.
- 25 Der Filterrückstand wird sodann zum Finish der Einwirkung von Lösemitteln entsprechend Beispiel 1 unterzogen und das gefinishte Erzeugnis daraufhin in der dort angegebenen Weise isoliert. Man erhält 14,8 g einer Pigmentzubereitung, die im AM6-Lack farbstarke Lackierungen liefert. Die Rheologie der Lackfarbe wird mit Note 5 eingestuft. Der Glanzwert beträgt 83.

#### 30 Beispiel 7:

- In eine Rührwerkskugelmühle vom Typ Drais PML, die mit 336 g Zirkoniummischoxidperlen vom Durchmesser 0,3-0,4 mm gefüllt ist, werden nacheinander 85 g Isobutanol (5 %ig) und 15 g Rohpigment (Pigment Violet 23) eingetragen. Diese Vorlage wird nun mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von
- 35 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 25 Minuten lang bei 50 °C gemahlen. Danach setzt man noch 5,1 g Pigmentdispersator der Formel III, worin m die Zahl 1,5 ist, als 29,7 %igen wasserfeuchten Preßkuchen hinzu und führt die Naßmahlung weitere 5 Minuten unter den gleichen Bedingungen fort. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt. Der
- 40 Röntgenindex der Präpigmentzusammensetzung beträgt 7,45. Der Filterrückstand wird sodann zum Finish der Einwirkung von Lösemitteln entsprechend Beispiel 1 unterzogen und das gefinishte Erzeugnis daraufhin in der dort angegebenen Weise isoliert. Man erhält 13,8 g einer Pigmentzubereitung, die im AM6-Lack farbstarke Lackierungen liefert. Die Rheologie der Lackfarbe wird mit Note 5 eingestuft. Der Glanzwert beträgt 82.

45

#### Beispiel 8:

- In eine Rührwerkskugelmühle vom Typ Drais PML, die mit 227 g Quarzitzerlen vom Durchmesser 0,3-0,4 mm gefüllt ist, werden nacheinander 85 g Isobutanol (5 %ig) und 15 g Rohpigment (Pigment Violet 23)
- 50 eingetragen. Diese Vorlage wird nun mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 25 Minuten lang bei 25 °C gemahlen. Danach setzt man noch 5,1 g Pigmentdispersator der Formel III, worin m die Zahl 1,5 ist, als 29,7 %igen wasserfeuchten Preßkuchen hinzu und führt die Naßmahlung weitere 5 Minuten unter den gleichen Bedingungen fort. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper
- 55 werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt. Der Röntgenindex der Präpigmentzusammensetzung beträgt 6,05. Der Filterrückstand wird sodann zum Finish der Einwirkung von Lösemitteln entsprechend Beispiel 1 unterzogen und das gefinishte Erzeugnis daraufhin in der dort angegebenen Weise isoliert.

Man erhält 15,9 g einer Pigmentzubereitung, die im AM6-Lack farbstarke Lackierungen liefert. Die Rheologie der Lackfarbe wird mit Note 5 eingestuft. Der Glanzwert beträgt 84.

Beispiel 9:

5

In eine Rührwerkskugelmühle vom Typ Drais PML, die mit 336 g Zirkoniummischoxidperlen vom Durchmesser 0,6-1,0 mm gefüllt ist, werden nacheinander 85 g Isobutanol (5 %ig) und 15 g Rohpigment (Pigment Violet 23) eingetragen. Diese Vorlage wird nun mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 25 Minuten lang bei 25 °C gemahlen. Danach setzt man noch 5,1 g Pigmentdispersator der Formel III, worin m die Zahl 1,5 ist, als 29,7 %igen wasserfeuchten Preßkuchen hinzu und führt die Naßmahlung weitere 5 Minuten unter den gleichen Bedingungen fort. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt. Der Röntgenindex der Präpigmentzusammensetzung beträgt 6,00.

15

Der Filterrückstand wird sodann zum Finish der Einwirkung von Lösemitteln entsprechend Beispiel 1 unterzogen und das gefinishte Erzeugnis daraufhin in der dort angegebenen Weise isoliert.

Man erhält 15,7 g einer Pigmentzubereitung, die im AM6-Lack farbstarke Lackierungen liefert. Die Rheologie der Lackfarbe wird mit Note 5 eingestuft. Der Glanzwert beträgt 80.

20 Beispiel 10:

In eine Rührwerkskugelmühle vom Typ Drais PML, die mit 336 g Zirkoniummischoxidperlen vom Durchmesser 0,3-0,4 mm gefüllt ist, werden nacheinander 85 g Isobutanol (5 %ig) und 15 g Rohpigment (Pigment Violet 23) eingetragen. Diese Vorlage wird nun mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 40 Minuten lang bei 25 °C gemahlen. Danach setzt man noch 5,1 g Pigmentdispersator der Formel III, worin m die Zahl 1,5 ist, als 29,7 %igen wasserfeuchten Preßkuchen hinzu und führt die Naßmahlung weitere 5 Minuten unter den gleichen Bedingungen fort. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt. Der Röntgenindex der Präpigmentzusammensetzung beträgt 5,80.

25

Der Filterrückstand wird sodann zum Finish der Einwirkung von Lösemitteln entsprechend Beispiel 1 unterzogen und das gefinishte Erzeugnis daraufhin in der dort angegebenen Weise isoliert.

Man erhält 14,4 g einer Pigmentzubereitung, die im AM6-Lack farbstarke Lackierungen liefert. Die Rheologie der Lackfarbe wird mit Note 5 eingestuft. Der Glanzwert beträgt 83.

35

Beispiel 11:

In eine Rührwerkskugelmühle vom Typ Drais PML, die mit 336 g Zirkoniummischoxidperlen vom Durchmesser 0,3-0,4 mm gefüllt ist, werden nacheinander 85 g Isobutanol (5 %ig) und 15 g Rohpigment (Pigment Violet 23) eingetragen und durch Zugabe von Ameisensäure (98 %ig) auf einen pH-Wert von 3 eingestellt. Diese Vorlage wird nun mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 25 Minuten lang bei 25 °C gemahlen. Danach fügt man noch 5,1 g Pigmentdispersator der Formel III, worin m die Zahl 1,5 ist, als 29,7 %igen wasserfeuchten Preßkuchen hinzu und führt die Naßmahlung weitere 5 Minuten unter den gleichen Bedingungen fort. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt. Der Röntgenindex der Präpigmentzusammensetzung beträgt 6,00.

40

Der Filterrückstand wird zum Finish in 120 ml Wasser aufgenommen, mit 45 g Isobutanol (100 %ig) versetzt, durch Zugabe von Ameisensäure (98 %ig) auf einen pH-Wert von 3 eingestellt und zunächst 24 Stunden bei 25 °C nachgerührt. Anschließend bringt man das Gemisch zum Sieden und hält es unter weiterem Rühren 5 Stunden bei Siedetemperatur, worauf das Isobutanol durch Erhitzen bis auf 100 °C am Übergang azeotrop abdestilliert wird. Nach dem Abkühlen auf 60 °C stellt man im Destillationsrückstand mittels 10 %iger Natronlauge einen pH-Wert von 9 ein und läßt 1 Stunde bei 60 °C nachrühren. Das gefinishte Produkt wird abgesaugt, neutral gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

50

Man erhält 15,3 g einer Pigmentzubereitung, die im AM6-Lack farbstarke Lackierungen liefert. Die Rheologie der Lackfarbe wird mit Note 4-5 eingestuft. Der Glanzwert beträgt 83.

55

Beispiel 12:

In eine Rührwerkskugelmühle vom Typ Drais PML, die mit 336 g Zirkoniummischoxidperlen vom Durchmesser 0,3-0,4 mm gefüllt ist, werden nacheinander 85 g Isobutanol (5 %ig), 0,85 g Natriumhydroxid und 20,4 g Rohpigment (Pigment Violet 23) (73,4 %ig, mit 26,6 % Salz aus der Synthese) eingetragen. Diese Vorlage wird nun mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 25 Minuten lang bei 25°C gemahlen. Danach setzt man noch 2,5 g Pigmentdispersator der Formel III, worin m die Zahl 1,5 ist, als 29,7 %igen wasserfeuchten Preßkuchen hinzu und führt die Naßmahlung weitere 5 Minuten unter den gleichen Bedingungen fort. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt. Der Röntgenindex der Präpigmentzusammensetzung beträgt 6,60.

Die Maßnahmen zum Finish durch Lösemittelbehandlung des Filterrückstandes sowie zur Isolierung des daraus resultierenden Erzeugnisses erfolgen auf dieselbe Art wie in Beispiel 11 erläutert ist. Man erhält 15,0 g einer Pigmentzubereitung, die im Nitrocellulosetiefdruck farbstarke und hochglänzende Drucke liefert. Nach dem Abrasionstest auf dem Abrasionstester AT 2 (Hersteller: Firma Schröder, Weinheim/Bergstr.) beträgt die Abnahme der Chromschicht 1,1 mg.

## Beispiel 13:

In eine Rührwerkskugelmühle vom Typ Drais PML, die mit 336 g Zirkoniummischoxidperlen vom Durchmesser 0,3-0,4 mm gefüllt ist, werden nacheinander 85 g Isobutanol (5 %ig), 0,85 g Natriumhydroxid und 20,4 g Rohpigment (Pigment Violet 23) (73,4 %ig, mit 26,6 % Salz aus der Synthese) eingetragen. Diese Vorlage wird nun mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 25 Minuten lang bei 25°C gemahlen. Danach setzt man noch 5,1 g Pigmentdispersator der Formel III, worin m die Zahl 1,5 ist, als 29,7 %igen wasserfeuchten Preßkuchen hinzu und führt die Naßmahlung weitere 5 Minuten unter den gleichen Bedingungen fort. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt. Der Röntgenindex der Präpigmentzusammensetzung beträgt 6,70.

Die Maßnahmen zum Finish durch Lösemittelbehandlung des Filterrückstandes sowie zur Isolierung des daraus resultierenden Erzeugnisses erfolgen auf dieselbe Art wie in Beispiel 11 erläutert ist. Man erhält 15,5 g einer Pigmentzubereitung, die im AM6-Lack sehr farbstarke Lackierungen liefert. Die Rheologie der Lackfarbe wird mit Note 5 eingestuft. Der Glanzwert beträgt 84.

## Beispiel 14:

In eine Rührwerkskugelmühle vom Typ Drais PML, die mit 336 g Zirkoniummischoxidperlen vom Durchmesser 0,3-0,4 mm gefüllt ist, werden nacheinander 85 ml Methanol und 15 g Rohpigment (Pigment Violet 23) eingetragen. Diese Vorlage wird nun mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 25 Minuten lang bei 25°C gemahlen. Danach setzt man noch 1,5 g Pigmentdispersator der Formel III, worin m die Zahl 1,5 ist, hinzu und führt die Naßmahlung weitere 5 Minuten unter den gleichen Bedingungen fort. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Methanol abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt. Der Röntgenindex der Präpigmentzusammensetzung beträgt 8,00. Der Filterrückstand wird zum Finish in 120 ml Methanol aufgenommen und zunächst 24 Stunden bei 25°C nachgerührt. Anschließend bringt man das Gemisch zum Sieden und hält es unter weiterem Rühren 5 Stunden bei Siedetemperatur, worauf 300 ml Wasser zugegeben werden und durch Erhitzen bis auf 100°C am Übergang das Methanol azeotrop abdestilliert wird. Nach dem Abkühlen auf 60°C stellt man im Destillationsrückstand mittels 10%iger Natronlauge einen pH-Wert von 9 ein und läßt 1 Stunde bei 60°C nachrühren. Das gefinishte Produkt wird abgesaugt, neutral gewaschen und bei 80°C getrocknet.

Man erhält 14,3 g einer Pigmentzubereitung, die im AM6-Lack farbstarke Lackierungen liefert. Die Rheologie der Lackfarbe wird mit Note 5 eingestuft. Der Glanzwert beträgt 84.

## Beispiel 15:

In eine Rührwerkskugelmühle vom Typ Drais PML, die mit 336 g Zirkoniummischoxidperlen vom Durchmesser 0,3-0,4 mm gefüllt ist, werden nacheinander 85 ml Aceton und 15 g Rohpigment (Pigment Violet 23) eingetragen. Diese Vorlage wird nun mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s

sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 25 Minuten lang bei 25 °C gemahlen. Danach setzt man noch 1,5 g Pigmentdispersator der Formel III worin m die Zahl 1,5 ist, hinzu und führt die Naßmahlung weitere 5 Minuten unter den gleichen Bedingungen fort. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt und die Mahlkörper werden mit Aceton abgespült. Der

5 Röntgenindex der Präpigmentzusammensetzung beträgt 8,95.

Die vereinigten Mahlgutsuspensionen werden zunächst 24 Stunden bei 25 °C nachgerührt, anschließend durch Erhitzen zum Sieden gebracht und sodann 5 Stunden bei Siedetemperatur weitergerührt. Danach werden 300 ml Wasser zugegeben und aus diesem Gemisch wird das Aceton unter Temperaturerhöhung bis auf 100 °C am Übergang azeotrop abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf 60 °C stellt man im Destilla-

10 tionsrückstand mittels 10%iger Natronlauge einen pH-Wert von 9 ein und läßt 1 Stunde bei 60 °C nachrühren. Das gefinishte Produkt wird abgesaugt, neutral gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

Man erhält 15,0 g einer Pigmentzubereitung, die im AM6-Lack farbstarke Lackierungen liefert. Die Rheologie der Lackfarbe wird mit Note 5 eingestuft. Der Glanzwert beträgt 82.

15 Beispiel 16:

In eine Rührwerkskugelmühle vom Typ Drais PML, die mit 336 g Zirkoniummischoxidperlen vom Durchmesser 0,3-0,4 mm gefüllt ist, werden nacheinander 85 ml Diethylenglykol (50 %ig) und 15 g Rohpigment (Pigment Violet 23) eingetragen. Diese Vorlage wird nun mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 25 Minuten

20 lang bei 25 °C gemahlen. Danach setzt man noch 1,5 g Pigmentdispersator der Formel III, worin m die Zahl 1,5 ist, hinzu und führt die Naßmahlung weitere 5 Minuten unter den gleichen Bedingungen fort. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt. Der Röntgenindex der Präpigmentzusam-

25 mensetzung beträgt 7,50.

Der Filterrückstand wird zum Finish in 120 ml Diethylenglykol (80 %ig) aufgenommen und zunächst 24 Stunden bei 25 °C nachgerührt. Anschließend wird das Gemisch auf 100 °C erhitzt und dann 5 Stunden bei 100 °C weitergerührt. Nach dem Abkühlen auf 60 °C stellt man darin mittels 10 %iger Natronlauge einen pH-Wert von 9 ein und läßt 1 Stunde bei 60 °C nachrühren. Das gefinishte Produkt wird abgesaugt, neutral

30 gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

Man erhält 14,8 g einer Pigmentzubereitung, die im AM6-Lack farbstarke Lackierungen liefert. Die Rheologie der Lackfarbe wird mit Note 5 eingestuft. Der Glanzwert beträgt 82.

Beispiel 17:

35

In eine Rührwerkskugelmühle vom Typ Drais PML, die mit 336 g Zirkoniummischoxidperlen vom Durchmesser 0,3-0,4 mm gefüllt ist, werden nacheinander 85 g Isobutanol (5 %ig) und 15 g Rohpigment (Pigment Violet 23) eingetragen. Diese Vorlage wird nun mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 25 Minuten lang bei

40 25 °C gemahlen. Danach setzt man noch 6,6 g Pigmentdispersator der allgemeinen Formel II, worin Y die -CH<sub>2</sub>-Gruppe und X den Phthalimidorest bedeutet und m die Zahl 2 ist (hergestellt analog DE-AS 29 05 114), als 22,8 %igen wasserfeuchten Preßkuchen hinzu und führt die Naßmahlung weitere 5 Minuten unter den gleichen Bedingungen fort. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt. Der

45 Röntgenindex der Präpigmentzusammensetzung beträgt 6,40.

Der Filterrückstand wird sodann zum Finish der Einwirkung von Lösemitteln entsprechend Beispiel 1 unterzogen und das gefinishte Erzeugnis daraufhin in der dort angegebenen Weise isoliert.

Man erhält 13,9 g einer Pigmentzubereitung, die in PVC farbstarke Ausfärbungen liefert.

50 Beispiel 18:

In eine Rührwerkskugelmühle vom Typ Drais PML, die mit 336 g Zirkoniummischoxidperlen vom Durchmesser 0,3-0,4 mm gefüllt ist, werden nacheinander 85 g Isobutanol (5 %ig) und 15 g Rohpigment (Pigment Violet 23) eingetragen. Diese Vorlage wird nun mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von

55 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 25 Minuten lang bei 25 °C gemahlen. Danach setzt man noch 5,1 g Pigmentdispersator der allgemeinen Formel II, worin Y die Gruppierung -SO<sub>2</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- und X den Rest -N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bedeutet und m die Zahl 2 ist (hergestellt entsprechend DE-OS 31 06 906), hinzu und führt die Naßmahlung weitere 5 Minuten unter den gleichen

Bedingungen fort. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt. Der Röntgenindex der Präpigmentzusammensetzung beträgt 6,20.

Der Filtrerrückstand wird sodann zum Finish der Einwirkung von Lösemitteln entsprechend Beispiel 1 unterzogen und das gefinishte Erzeugnis daraufhin in der dort angegebenen Weise isoliert.  
Man erhält 15,1 g einer Pigmentzubereitung, die im AM6-Lack farbstarke Lackierungen liefert. Die Rheologie der Lackfarbe wird mit Note 4-5 eingestuft. Der Glanzwert beträgt 75.

#### Beispiel 19:

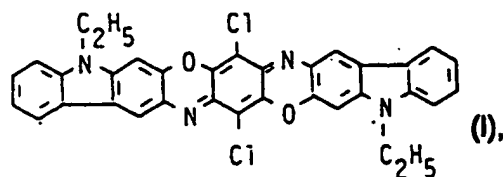
In eine Rührwerkskugelmühle vom Typ Drais PML, die mit 336 g Zirkoniummischoxidperlen vom Durchmesser 0,3-0,4 mm gefüllt ist, werden nacheinander 85 g Isobutanol (5 %ig) und 15 g Rohpigment (Pigment Violet 23) eingetragen. Diese Vorlage wird nun mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 25 Minuten lang bei 25 °C gemahlen. Danach setzt man noch 1,5 g Pigmentdispersator der allgemeinen Formel II, worin Y die Gruppierung  $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-$  und X den 1-Imidazolylrest bedeutet und m die Zahl 2,5 ist (hergestellt nach der DE-OS 25 00 509), hinzu und führt die Naßmahlung weitere 5 Minuten unter den gleichen Bedingungen fort. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt. Der Röntgenindex der Präpigmentzusammensetzung beträgt 6,09.  
Der Filtrerrückstand wird sodann zum Finish der Einwirkung von Lösemitteln entsprechend Beispiel 1 unterzogen und das gefinishte Erzeugnis daraufhin in der dort angegebenen Weise isoliert.  
Man erhält 13,7 g einer Pigmentzubereitung, die im AM6-Lack farbstarke Lackierungen liefert. Die Rheologie der Lackfarbe wird mit Note 3-4 eingestuft. Der Glanzwert beträgt 72.

#### Beispiel 20:

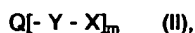
In eine Rührwerkskugelmühle vom Typ Drais PML, die mit 336 g Zirkoniummischoxidperlen vom Durchmesser 0,3-0,4 mm gefüllt ist, werden nacheinander 85 g Isobutanol (5 %ig) und 15 g Rohpigment (Pigment Violet 23) eingetragen. Diese Vorlage wird nun mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 25 Minuten lang bei 25 °C gemahlen. Danach setzt man noch ein Gemisch aus 0,75 g Pigmentdispersator der Formel III, worin m die Zahl 1,5 ist, und 0,75 g Pigmentdispersator der allgemeinen Formel II, worin Y die Gruppierung  $-\text{SO}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-$  und X den Rest  $-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$  bedeutet und m die Zahl 2 ist (hergestellt entsprechend DE-OS 31 06 906), hinzu und führt die Naßmahlung weitere 5 Minuten unter den gleichen Bedingungen fort. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt. Der Röntgenindex der Präpigmentzusammensetzung beträgt 6,80.  
Der Filtrerrückstand wird sodann zum Finish der Einwirkung von Lösemitteln entsprechend Beispiel 1 unterzogen und das gefinishte Erzeugnis daraufhin in der dort angegebenen Weise isoliert.  
Man erhält 14,8 g einer Pigmentzubereitung, die im AM6-Lack farbstarke Lackierungen liefert. Die Rheologie der Lackfarbe wird mit Note 5 eingestuft. Der Glanzwert beträgt 79.

#### Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Pigmentzubereitungen auf Basis von C.I. Pigment Violet 23 (No. 51 319) der Formel I

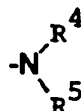


dadurch gekennzeichnet, daß man die in grobkristallinem Zustand vorliegenden Rohpigmente der obigen Dioxazinverbindung in Gegenwart von Pigmentdispersatoren der allgemeinen Formel II



in welcher

- Q für einen m-wertigen Rest der Basisstruktur entsprechend Formel I steht,  
 Y eine brückenbildende Gruppierung aus der Reihe  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CHR}^1-$ ,  $-\text{CR}^1\text{R}^2-$ , Phenylen,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{SO}_2-$  oder  $-\text{NR}^3-$ , oder mehrfach aufeinanderfolgendes Alkyl oder eine sich ggf. wiederholende Kombination von solchen Brückengliedern unterschiedlichen Typs bezeichnet, in denen  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleiches oder unterschiedliches  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl und  $\text{R}^3$  Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl sind,  
 X den Rest eines über ein C-Atom an das Brückenglied Y gebundenen, aliphatischen oder aromatischen, fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Systems darstellt mit jeweils 1 bis 3 ringangehörigen, gleichen oder unterschiedlichen Heteroatomen aus der Reihe Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel, das ggf. noch einen benzokondensierten Ring aufweist und durch  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ -Alkenyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ -Hydroxyalkyl oder Phenyl substituiert sein kann, oder einen über den Imidstickstoff an das Brückenglied Y gebundenen Phthalimido-Rest darstellt, der am benzoiden Ring durch Chlor, Brom, Nitro, Carboxy, N-( $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ -Alkyl)-carbamoyl, N-Phenyl-carbamoyl oder Benzoylamino substituiert sein kann, oder einen Rest mit der Struktur

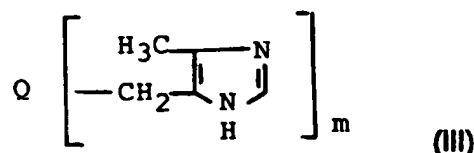


darstellt, in dem  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  einzeln für sich genommen sowie unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, ggf. substituiertes  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkyl oder  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ -Alkenyl,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ -Cycloalkyl, ggf. substituiertes Phenyl, Benzyl oder Naphthyl sind,  
 oder in dem  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  gemeinsam sowie zusammen mit dem angrenzenden N-Atom ein aliphatisches oder aromatisches, fünf- oder sechsgliedriges heterocyclisches System mit jeweils 1 bis 3 ringangehörigen, gleichen oder unterschiedlichen Heteroatomen aus der Reihe Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel bilden, und  
 m einen Zahlenwert zwischen 0,1 und 4 angibt,  
 wobei im Falle mehrfachen Vorhandenseins ( $m > 1$ ) der Bestandteile X und Y in den Dispergatoren der Formel II die Bedeutung der eben erwähnten Symbole nicht identisch sein muß, deren Zugabe zu einem beliebigen Zeitpunkt im Verlauf der nachstehend näher definierten Kombination aus den beiden Behandlungsgängen Feinverteilung und Finish (ausgenommen sonstige Verarbeitungsschritte) erfolgen kann,  
 zunächst in einem inerten flüssigen Medium auf einer Rührwerkskugelmühle, die mit einer Leistungsdichte von  $> 2,5$  kW pro Liter Mahlraum und einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von  $> 12$  m/s betrieben wird, unter der Einwirkung von Mahlkörpern vom Durchmesser  $\leq 1$  mm naßvermählt, bis der Röntgenindex als Maßzahl für die Kristallinität der resultierenden Pigmentteilchen  $\leq 9$  beträgt, diese Präpigmentzusammensetzung, in Form der so erhaltenen Mahlgutsuspension oder im Falle einer Zwischenisolierung nach vorheriger Wiederaufnahme in einer inerten ggf. organischen Flüssigkeit, dann einer Lösemittelfinish-Behandlung bei erhöhter Temperatur unterwirft und anschließend die fertiggestellte Pigmentzubereitung in herkömmlicher Weise isoliert.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Mahlkörper vom Durchmesser 0,2 bis 1,0 mm, vorzugsweise 0,3 bis 0,5 mm einsetzt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmentkonzentration im Mahlgut bei  $\leq 40$  Gew.-% liegt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmentkonzentration im Mahlgut 10 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 20 Gew. % beträgt.
5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als

Mahlflüssigkeit Wasser und/oder ein vorzugsweise mit Wasser mischbares, organisches Lösemittel verwendet.

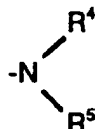
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Mahlflüssigkeit eine Lösung von Isobutanol in Wasser ist.
7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Pigmentdispergator des Typs  $Q[-Y-X]_m$  (II) Verbindungen entsprechend der Formel III



einsetzt, in welcher

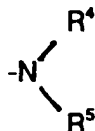
- Q die in Anspruch 1 ausgewiesene Bedeutung zukommt, sowie  
m für einen Zahlenwert von 0,5 bis 4 steht.

8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Pigmentdispergator des Typs  $Q[-Y-X]_m$  (II) solche Verbindungen einsetzt, in welchen
- Q die in Anspruch 1 ausgewiesene Bedeutung zukommt,  
Y die brückenbildende Gruppierung mit der Struktur  $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{2-3}-$  und  
X über den Imidstickstoff an das Brückenglied Y gebundenes Imidazolyl oder einen Rest mit der Struktur



- bezeichnet, wobei  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  gleiches oder unterschiedliches  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl darstellen, sowie  
m für einen Zahlenwert von 0,5 bis 4 steht.

9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Pigmentdispergator des Typs  $Q[-Y-X]_m$  (II) solche Verbindungen einsetzt, in welchen
- Q die in Anspruch 1 ausgewiesene Bedeutung zukommt,  
Y die brückenbildende Gruppierung mit der Struktur  $-\text{SO}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{2-3}-$  und  
X über den Imidstickstoff an das Brückenglied Y gebundenes Imidazolyl oder einen Rest mit der Struktur



- bezeichnet, wobei  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  gleiches oder unterschiedliches  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl darstellen, sowie  
m für einen Zahlenwert von 0,5 bis 4 steht.

10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man Gemische von strukturell unterschiedlichen Pigmentdispergatoren der Formel II einsetzt.

11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pigmentdispergatoren der Formel II in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Rohpigment mit der Basisstruktur entsprechend Formel I zugibt.
- 5 12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man pro Gewichtseinheit Rohpigment zwischen 1 und 15 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-% Dispergator einsetzt.
13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Naßmahlung bei pH-Werten im alkalischen Bereich durchführt.
- 10 14. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweildauer des Mahlguts zur Feinverteilung in der Rührwerkskugelmühle sich auf 10 bis 60 Minuten beläuft.
- 15 15. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweildauer des Mahlguts in der Mühle zwischen 10 und 45 Minuten, vorzugsweise bei 10 bis 30 Minuten liegt.
16. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man als organisches Lösemittel für die Finishbehandlung Alkanole, vorzugsweise Isobutanol, verwendet.
- 20 17. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lösemittelfinish-Behandlung bei pH-Werten im sauren Bereich durchführt.
- 25 18. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man die fertiggestellte Pigmentzubereitung aus schwach alkalischer Suspension isoliert.
19. Pigmentzubereitungen, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18.
- 30 20. Verwendung von Pigmentzubereitungen gemäß Anspruch 19 als Farbmittel zum Pigmentieren von Lacken, Druckfarben und Kunststoffen.

35

40

45

50

55





Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 4889

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D, X	EP-A-0 321 919 (HOECHST)  * Seite 3, Zeile 15 - Zeile 30; Beispiele 14-21 *	1-7, 11, 12, 14-16	C09B67/00 C09B19/02
A	GB-A-2 071 683 (TOYO INK MANUF.) * Seite 3, Zeile 22 - Seite 4, Zeile 2 * * Seite 5, Zeile 4 - Zeile 12 *	1-6	
D	& DE-A-3 106 906		
A	EP-A-0 395 988 (BASF) * Seite 2, Zeile 27 - Zeile 30 * * Seite 2, Zeile 46 - Seite 3, Zeile 33 * * Seite 5, Zeile 10 - Zeile 19 *	1-8	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 6, no. 54 (C-97)(932) 9. April 1982 & JP-A-56 167 762 ( TOYO INK SEIZO ) 23. Dezember 1981 * Zusammenfassung *	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 96 (C-412)(2543) 26. März 1987 & JP-A-61 246 261 ( TOYO INK MFG ) 1. November 1986 * Zusammenfassung *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 589 (C-670)(3937) 25. Dezember 1989 & JP-A-1 247 467 ( TOYO INK MFG ) 3. Oktober 1989 * Zusammenfassung *	1	C09B
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 589 (C-670)(3937) 25. Dezember 1989 & JP-A-1 247 468 ( TOYO INK MFG ) 3. Oktober 1989 * Zusammenfassung *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchant DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23 JUNI 1992	Prüfer KETTERER M.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur  I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument  & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

## First Hit

Previous Doc

Next Doc

Go to Doc#



General Collection

L17: Entry 8 of 9

File: DWPI

Mar 24, 2003

DERWENT-ACC-NO: 1992-317832

DERWENT-WEEK: 200323

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prodn. of C.I. Pigment Violet 23 compsns. useful as printing ink - by wet milling or solvent finishing in presence of dispersant derived from the pigment

INVENTOR: DIETZ, E; URBAN, M

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

HOECHST AG

FARH

PRIORITY-DATA: 1991DE-4109488 (March 22, 1991)

Search Selected

**Abstract**

100%

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 3388591 B2</u>	March 24, 2003		012	C09B067/20
<u>EP 504923 A1</u>	September 23, 1992	G	017	C09B067/00
<u>JP 05112732 A</u>	May 7, 1993		013	C09B067/20
<u>US 5318627 A</u>	June 7, 1994		011	C08K005/357
<u>EP 504923 B1</u>	September 11, 1996	G	020	C09B067/00
<u>DE 59207080 G</u>	October 17, 1996		000	C09B067/00
<u>KR 229774 B1</u>	November 15, 1999		000	C09C003/00

DESIGNATED-STATES: CH DE FR GB IT LI CH DE FR GB IT LI

CITED-DOCUMENTS:5.Jnl.Ref; EP 321919 ; EP 395988 ; GB 2071683 ; JP 01247467 ; JP 01247468 ; JP 56167762 ; JP 61246261 ; 4.Jnl.Ref

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 3388591B2	March 19, 1992	1992JP-0063950	
JP 3388591B2		JP 5112732	Previous Publ.
EP 504923A1	March 20, 1992	1992EP-0104889	
JP 05112732A	March 19, 1992	1992JP-0063950	
US 5318627A	March 20, 1992	1992US-0855219	Cont of
US 5318627A	September 7, 1993	1993US-0117353	
EP 504923B1	March 20, 1992	1992EP-0104889	

DE 59207080G	March 20, 1992	1992DE-0507080	
DE 59207080G	March 20, 1992	1992EP-0104889	
DE 59207080G		EP 504923	Based on
KR 229774B1	March 21, 1992	1992KR-0004671	

INT-CL (IPC): C08K 5/357; C09B 19/02; C09B 67/00; C09B 67/20; C09B 67/46; C09C 3/00

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 504923A

BASIC-ABSTRACT:

Prodn. of pigment compsns. based on C.I. Pigment Violet 23 of formula (I) is effected by (a) wet milling coarsely crystalline crude (I) in an inert liq. medium, (b) opt. isolating the solids and resuspending them in an inert liq., (c) subjecting the prod. to a solvent finishing treatment at elevated temp., and (d) isolating the prod. in known manner.

Step (a) is effected in a stirred ball mill with a power density of more than 2.5 kW per litre of milling space, a stirrer peripheral velocity of more than 12 m/sec. and a ball dia. of up to 1mm, until the X-ray crystallinity index of the pigment particles is 9 or less.

A dispersant of formula  $Q(YX)_m$  (II) is added at any stage during step (a) or (c). In (II), Q = an m-valent gp. with the same basic structure as (I) (no further details given); each Y is a bridging gp. comprising CH<sub>2</sub>, CHR<sub>1</sub>, CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, phenylene, CO, SO<sub>2</sub> or NR<sub>3</sub>, or multiply consecutive alkylene (sic) or an opt. repeating combination of such gps.; each X is (a) a C-bonded, 5- or 6-membered, alicyclic or aromatic opt. benzo-fused heterocyclic ring contg. 1-3 heteroatoms (N, O and/or S), opt. substd. by 1-4C alkyl, 2-4C alkenyl, 1-3C hydroxyalkyl or phenyl, (b) phthalimido opt. substd. by Cl, Br, NO<sub>2</sub>, COOH, N-(1-5C alkyl)carbamoyl, N-phenylcarbamoyl or benzoylamino, or (c) NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>; m = 0.1-4; R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> = 1-4C alkyl; R<sub>3</sub> = H or 1-4C alkyl; R<sub>4</sub> and R<sub>5</sub> = H, opt. substd. 1-20C alkyl or 2-20C alkenyl, 5-6C cycloalkyl, opt. substd. phenyl, benzyl or naphthyl, or NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub> is a 5- or 6-membered alicyclic or aromatic ring contg. 1-3 heteroatoms (N, O and/or S).

USE - The compsns. are useful for colouring lacquers, printing inks and plastics.  
ABSTRACTED-PUB-NO:

EP 504923B

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

A process for the preparation of pigment preparations based on C.I. Pigment Violet 23 (No. 51 319) of the formula (I); which comprises wet milling the coarsely crystalline crude pigments of the above dioxazine compound in the presence of pigment dispersants of the formula (II)  $Q(-Y-X)_m$  (II) in which Q is an m-valent radical of the base structure in accordance with formula I, Y is a bridge-forming grouping selected from the group consisting of -CH<sub>2</sub>-, -CHR<sub>1</sub>-, -CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>-, phenylene, -CO-, -SO<sub>2</sub>- or -NR<sub>3</sub>-, or multiply repeating alkylene or a possibly repeating combination of such bridging members of different types in which R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are identical or different C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl and R<sub>3</sub> is hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, X is the radical of an aliphatic or aromatic, five- or six-membered heterocyclic system bound to bridging member Y via a carbon atom with in each case 1 to 3 identical or different ring hetero atoms selected from the group consisting of nitrogen, oxygen or sulphur, which, if desired, may additionally have a benzo-fused ring and be substituted by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-hydroxyalkyl or phenyl, or is a phthalimido radical bound to bridging member Y via the imide nitrogen, which may be substituted on the benzenoid ring by chlorine, bromine, nitro, carboxyl, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkyl)-carbamoyl, N-phenylcarbamoyl or benzoylamino, or is a radical having the

structure (i) -N(R4)(R5) (i) in which R4 and R5 each individually and independently of one another are each hydrogen, substituted or unsubstituted C1-C20-alkyl or C2-C20-alkenyl, C5-C6-cycloalkyl, substituted or unsubstituted phenyl, benzyl or naphthyl, or in which R4 and R5 jointly or together with the adjacent N atom form an aliphatic or aromatic, five- or six-membered heterocyclic system with in each case 1 to 3 identical or different ring hetero atoms selected from the group consisting of nitrogen, oxygen or sulphur, and m is a numerical value between 0.1 and 4, wherein in the case of the multiple presence (m greater than 1) of components X and Y in the dispersants of the formula (II) the meaning of the symbols just mentioned does not have to be identical, whose addition can take place at any time during the course of the below-defined combination of the two treatment operations of comminution and finishing (with the exception of other processing stages), first in an inert liquid medium in a stirred ball mill, which is operated at a power density of greater than 2.5 kW per litre of milling space and a peripheral speed of the stirrer of greater than 12 m/s, under the action of grinding media having a diameter of at most 1 mm, until the X-ray index as a measure of the crystallinity of the resulting pigment particles is at most 9, then subjecting this pre-pigment composition in the form of the as-obtained mill base suspension or, in the case of an intermediate isolation after previous re-takeup in an inert organic or inorganic liquid, to a solvent finishing treatment at elevated temperature and then isolating the finished pigment preparation in the usual manner.

US 5318627A

Prepn. of CI pigment violet 23 (No. 51319) of formula (I) comprises: (a) wet milling dioxazine (I) with dispersants Q(-Y-X)<sub>m</sub> (II) where Q is an m-valent base structure; Y is CH<sub>2</sub>, CHR<sub>1</sub>, CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, phenylene, CO, SO<sub>2</sub>, NR<sub>3</sub> or alkylene, opt. each in (multiple) combination; R<sub>1,2</sub> are each 1-4C alkyl; R<sub>3</sub> is H or 1-4C alkyl; X is a 5 or 6-membered heterocycle bound Y, contg. N, O and/or S, and opt. substd., or opt. substd. phthalimide, or -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>; R<sub>4,5</sub> are each H, (substd.) 1-20C alkyl, 2-20C alkenyl, cyclo (5-6C) alkyl, (substd.) Ph, benzyl or naphthyl or R<sub>4</sub>+N+R<sub>5</sub> form a heterocycle; and m is 0.1-4; addn. taking place during combination of comminution and finish, first in inert liq. medium in a stirred ball mill operated at least 2.5 KW per litre and peripheral speed of at least 12 m/s under the action of grinding particles upto 1 mm until X-ray index is theta or less; (b) solvent finish treating the prepigment compsn.; and (c) isolating the pigment prepn.

USE/ADVANTAGE - In paints, plastics and printing inks. Less pollution, noise and vibration during milling.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0 Dwg.0/0 Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PRODUCE PIGMENT VIOLET COMPOSITION USEFUL PRINT INK WET MILL SOLVENT FINISH PRESENCE DISPERSE DERIVATIVE PIGMENT

DERWENT-CLASS: A60 E23 G02

CPI-CODES: A08-E03; E25-E01; G02-A03A; G02-A04B;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M4 \*01\*

Fragmentation Code

C316 D010 D011 D012 D013 D014 D019 D020 D021 D022  
D023 D024 D025 D029 D040 D049 D300 D399 D601 D611  
D699 D711 D799 D810 D899 E400 E499 E570 E600 E699  
F010 F011 F012 F013 F014 F015 F019 F020 F029 F111